

19 **European Patent Office**

11 **0 047 903 B1**

12 **EUROPEAN PATENT APPLICATION**

45 Publ. date of patent:  
**05.02.84**

21 Appl. No: **81106758.6**

51 Int. Cl: **C 25 B 3/02, H 01 B 1/12,**  
**C 08 G 75/00, C 08 G 65/00**  
**C 08 G 73/00, C 09 K 3/16**

22 Appl. Date: **08. 29. 81**

---

54 **Process for manufacture of electrically conducting polyaromatic compounds and their use in electronics and for giving antistatic properties to plastics.**

---

30 Priority: **09. 17. 80 DE 3034988**

73 Patent owner : **BASF AG**  
**Carl-Bosh-Strasse 38**  
**D 6700 Ludwigshafen (DE)**

43 Publication Date of Application:  
**03.24.82 Patentblatt 82/12**

45 Publ. of the patent application:  
**05.02.84 Patenblatt 84/18**

72 Inventor: **Naarmann, Herbert, Dr.**  
**Haardtblick 15**  
**D-6719 Wattenheim (DE)**

84 Union countries named:  
**BE DE FR GB**

Inventor: **Naegele, Dieter, Dr.**  
**Obere Jakobstrasse 8**  
**D-6520 Worms (DE)**

56 Objections:  
**EP-A- 0 016 305**  
**DE-A- 1643 931**  
**DE-A- 1 813 486**  
**US-A- 3 547 790**

Inventor: **Penzien, Klaus, Dr.**  
**Bensheimer Ring 18**  
**D-6710, Frankenthal (DE)**  
  
Inventor: **Schlag, Johannes, Dr**  
**Lauschnerstrasse 36**  
**D-6700 Ludwigshafen**  
**(DE)**

---

Remark: Within nine month from the publication of the patent by the European Patent Office in the European Patentblatt, anyone can raise objection against the issued patent. The objection has to be in writing and the reasons given. It is acknowledged as received from the date of receiving of the objection fee. ( Art 99 (1) European Patent Agreement)

Process for manufacture of electrically conducting polyaromatic compounds and their use in electronics and for rendering antistatic properties to plastics.

The invention concerns a process for manufacture of electrically conducting polyaromatic compounds with a conductivity of more than  $10^{-2}$  S/cm and for their use in the electronic industry, for manufacture of solar cells, for converting and capturing radiation and for manufacture of electric and magnetic switches as well as for rendering antistatic properties to plastics.

It is already known, to manufacture polyphenylenes by oxide coupling according to the literature: "Macromolecular Syntheses Collective", Vol. 1 (1979), pages 109 - 110. Publ. Wiley & Sons and "Naturwissenschaften" 7 (1951), pages 48 - 61, whereby one obtains especially uniform para-linked chains of methyl-substituted derivatives, which are not further contaminated by ortho- or meta-linked polymers. Hetero-polyaromatic compounds can be differentiated from polyphenylenes by the presence of groups containing hetero atoms, or groups containing hetero atoms between the aromatic ring systems and by the presence of at least 2 phenylene groups or condensed systems between the hetero- atoms or groups containing hetero-atoms. They can be synthesized similarly to the recipes given in "Macromolecular Synthesis", Vol. 6, (1978), pages 45 - 48 or according to DE-patent 1 468 782.

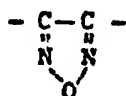
From DE-A 1 643 931 as well as from DE-A- 1 813 486 and from US-A- 3 547 790 are known processes for synthesis of polymeric aromatic compounds, where aromatic compounds or substituted aromatic compounds are condensed to polymers by electrolysis in solution in the presence of certain complex compounds or in the presence of hydrofluoric acid.

The task for this invention was accomplished by using additives to convert the polyaromatic compounds to conductive polymers with a conductance of more than  $10^{-2}$  S/cm.

According to this invention the polyaromatic compounds of the general formulas I and II:



where X stands for:  $\text{SO}_2$ , S, O, NH, Se or



and

K = condensed aromatic compounds e. g. naphthalene, anthracene, perylene, coronene, bisphenyl, terphenyl,

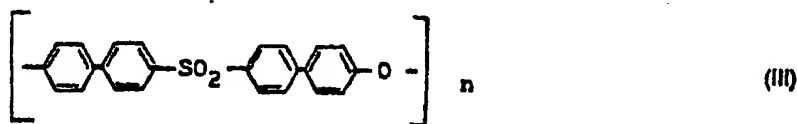
R =  $\text{CH}_3$  or phenyl, cyclohexyl and

$m = 1$  to  $5$ , preferred  $1$  to  $2$  and

$n = 5$  to  $100$ , preferred  $5$  to  $500$  are electrochemically oxidized, preferred at the anode in the presence of conductive salts

As conductive salts one uses compounds of the type  $A^+ B^-$ , where  $A^+$  is a cation, preferred  $N^+R_4$ ,  $P^+R_4$ , further an alkali or alkaline earth metal,  $H^+$ ,  $NO^+$ , and where  $B^-$  is an anion, preferred  $SbF_6^-$ ,  $AsF_6^-$ ,  $PF_6^-$ ,  $BF_4^-$ ,  $SO_4^-$ ,  $ClO_4^-$  and where  $R$  is an aliphatic, cycloaliphatic or aromatic residual.

Preferred these hetero-polyaromatic compounds have phenyl- rings connected in the para position by  $-S-$  or  $-O-$ . The hetero-polyaromatic compounds have a molecular weight of from  $800$  to  $500\,000$ , preferred between  $10\,000$  and  $100\,000$ . The hetero-polyaromatic compounds can be synthesized as described in previously cited literature. It is also possible, that different hetero-atoms  $X$  can alternate in the molecule. e. g. as in formula III



The electrical conductivity is measured by  $S/cm$  at  $30^\circ C$ . the measurement is conducted as described by F. Beck, Berichte Bunsengesellschaft, Physicalische Chemie 68 (1964), pages 558 to 567. The electrical conductivity values of the invention hetero-polyaromatic compounds is above  $10^{-2} S/cm$ .

According to the invention process the polyaromatic compounds are oxidized electrochemically, preferred anodically, in the presence of conductive salts.

The electrochemical treatment is according to F. Beck following the description in: "Electroorganische Chemie" 1974, Pages 100 to 165.

Useful conductive salts are e. g. (butyl) $_4N^+ BF_4^-$ ,  $AgClO_4$ ,  $NO_2SbF_6$ ,  $NO_2PF_6$ .

$N(C_4H_9)^+$ ,   $SO_3H$  or  $H_2SO_4$ .

By using the additives one can increase the electrical conductivity by several magnitudes. The polyaromatic compounds have a starting conductivity of less than  $10^{-12} S/cm$ , but the conductivity in presence of the invention additives increases to more than  $10^{-2} S/cm$ .

The electrically conductive polyaromatic compounds prepared according to the invention with a conductivity of more than  $10^{-2} S/cm$  are useful for antistatic coatings of plastics, for manufacture of solar cells, for converting and capturing radiation and for manufacture of electric and magnetic switches. With the use of the additives, conductive salts and electrochemical oxidation one manufactures so called p-conductors (see J. Chem. Education, Vol. 46, No. 2, page 82 (1969)).

The parts mentioned in the following examples are parts by weight or mol %. The given numbers of chain links (chain length of the polyaromatic compounds) has been

determined by analysis of end - groups over the IR-determination of the proportion of the mono-functional end-group.



The mol-weight is determined e. g. by the intrinsic viscosity dl / g in CHCl<sub>3</sub> at 25°C (Lit A. S. Hay, Macromolecular Synthesis Coll. Vol. 1, page 82 (1978).

### Examples 1 to 7

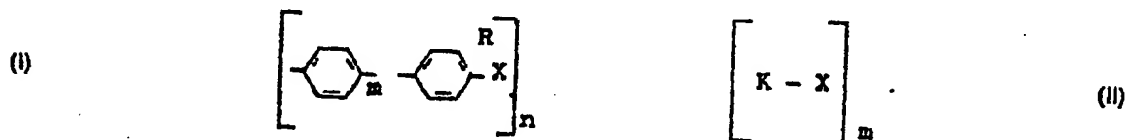
10 parts of a polyaromatic compound, preferred as compressed platelets 3 x 1 cm, 0.3 cm thick are used as electrode (anode) .

The voltage and the electrolyte did vary as is shown in the following overview:

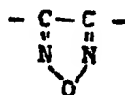
(See tables . page 4 and following)

### Claims

1. A process for the preparation of an electrically conductive polyaromatic having an electrical conductivity greater than 10<sup>-2</sup> S/cm, wherein polyaromatics of the formulae I and II



where X is SO<sub>2</sub>, S, O, NH, Se or



K is a fused aromatic, eg. naphthalene, anthracene, perylene, coronene, biphenyl or terphenyl,  
R is CH<sub>3</sub>, phenyl or cyclohexyl,

m is from 1 to 5, preferably 1 or 2, and

n is from 5 to 1,000, preferably from 5 to 500,



are oxidized electrochemically, preferably anodically, in the presence of a conductive salt.

2. A process as claimed in claim 1, wherein the conductive salt used is a compound of the type A<sup>+</sup>B<sup>-</sup>, where A<sup>+</sup> is a cation, preferably N<sup>+</sup>R<sub>4</sub>, P<sup>+</sup>R<sub>4</sub>, an alkali metal ion, an alkaline earth metal ion, H<sup>+</sup>, NO<sup>+</sup> or NO<sub>2</sub><sup>+</sup>, and B<sup>-</sup> is an anion, preferably PF<sub>6</sub><sup>-</sup>, AsF<sub>6</sub><sup>-</sup>, SbF<sub>6</sub><sup>-</sup>, ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>, BF<sub>4</sub><sup>-</sup> or SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, and R is an aliphatic, cycloaliphatic or aromatic radical.

3. Use of a conductive polyaromatic, prepared according to claim 1, in the electrical industry for the production of solar cells, for converting and fixing radiation and for the production of electrical and magnetic switches.

4. Use of a conductive polyaromatic, prepared according to claim 1, for the antistatic treatment of plastics.

5  
10  
15  
20  
25  
30  
35  
40  
45  
50  
55  
60  
65

Ng.  Poly  Type and amount

Type and amount	m	x	Mol. wt.	Conductive salt in the electrolyte (acetonitrile) type and amount in mol-%	Conductivity S/cm 30°C before the addition	Conductivity S/cm 30°C after the electrolysis
1 10 parts	2	S	30 000	KAsF <sub>6</sub>	<10 <sup>-13</sup>	2,0 · 10 <sup>+2</sup>
2 10	3	S	12 000	K3bP <sub>6</sub>	<10 <sup>-13</sup>	1,5 · 10 <sup>+1</sup>
3 10	3	O	50 000	AgClO <sub>4</sub>	<10 <sup>-13</sup>	1,5 · 10 <sup>+1</sup>
4 10	3	O	26 000	KClO <sub>4</sub>	<10 <sup>-13</sup>	1,8 · 10 <sup>+1</sup>
5 10	2	NH	14 000	2,4,6-trinitro-sulphonic acid	<10 <sup>-13</sup>	0,9 · 10 <sup>+1</sup>
6 10	2	Se	24 000	acid	<10 <sup>-13</sup>	5,3 · 10 <sup>-1</sup>
7 10	4	O	30 000	NO <sup>+</sup> SbF <sub>6</sub> <sup>-</sup>	<10 <sup>-13</sup>	5,2 · 10 <sup>-1</sup>
8 10	3	-C-C- N N O	27 000	NO <sup>+</sup> PF <sub>6</sub> <sup>-</sup>	~10 <sup>-12</sup>	3,9 · 10 <sup>+1</sup>
9 10	5	S	25 000	NO <sub>2</sub> <sup>+</sup> AsF <sub>6</sub> <sup>-</sup>	<10 <sup>-12</sup>	0,7 · 10 <sup>+2</sup>
10 10	2	SO <sub>2</sub>	50 000	" "	<10 <sup>-12</sup>	5,6 · 10 <sup>+1</sup>

6

10

15

20

25

30

35

40


45

50

55

60

65

No.		Conductive salt in the electrolyte (acetonitrile) type and amount in mol-%		Conductivity S/cm 30°C	
		ca.	Mol.-%	before the addition	after the electrolysis
11	10 parts	10	860	0.5	$3.4 \cdot 10^{+1}$
12	10	15	1 230	0.5	$2.8 \cdot 10^{+2}$
13	10	20	1 630	0.5	$4.2 \cdot 10^{+2}$
14	10	25	2 000	0.5	$3.9 \cdot 10^{+2}$
15	10	40	3 100	0.5	$4.2 \cdot 10^{+1}$
16	10	2	830	0.5	$2.9 \cdot 10^{+1}$

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

Conductivity S/cm 30°C  
before the addition  
after the electrolysis

Conductive salt in the electrolyte  
(acetonitrile)  
type and amount  
in mol-%

$\left[ \begin{matrix} K & X \end{matrix} \right]_n$   
Type and amount

Exp.	Type and amount	n	Mol - %	Conductive salt in the electrolyte (acetonitrile) type and amount in mol-%	Conductivity S/cm 30°C before the addition after the electrolysis
17	10 parts	2 S	350 NOAsP6	0.4	$< 10^{-12}$ $1.9 \cdot 10^{-2}$
18	10	2 S	500 "	0.4	$< 10^{-12}$ $2.8 \cdot 10^{-1}$
19	10	2 S	550 "	0.4	$< 10^{-12}$ $3.9 \cdot 10^{-1}$
20	10	2 S	600 "	0.4	$< 10^{-12}$ $4.2 \cdot 10^{-1}$
21	10	40 S	6 100 "	0.4	$< 10^{-12}$ $1.0 \cdot 10^{-1}$

The potential in the cell was:

for experiments 1 to 8 = 20 Volt

for experiments 9 to 16 = 35 Volt

for experiments 17 to 21 = 60 Volt



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets

Veröffentlichungsnummer : **0 047 903 B1**

12

## EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

45 Veröffentlichungstag der Patentschrift :  
02.05.84

21 Anmeldenummer : 81106758.6

22 Anmeldetag : 29.08.81

51 Int. Cl.<sup>3</sup> : C 25 B 3/02, H 01 B 1/12,  
C 08 G 75/00, C 08 G 65/00,  
C 08 G 73/00, C 09 K 3/16

54 Verfahren zur Herstellung elektrisch leitfähiger Polyaromaten und deren Verwendung in der Elektrotechnik und zur antistatischen Ausrüstung von Kunststoffen.

30 Priorität : 17.09.80 DE 3034988

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung :  
24.03.82 Patentblatt 82/12

45 Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung : 02.05.84 Patentblatt 84/18

84 Benannte Vertragsstaaten :  
BE DE FR GB

56 Entgegenhaltungen :  
EP-A- 0 018 305  
DE-A- 1 643 831  
DE-A- 1 813 486  
US-A- 3 547 780

73 Patentinhaber : BASF Aktiengesellschaft  
Carl-Bosch-Strasse 38  
D-6700 Ludwigshafen (DE)

72 Erfinder : Naarmann, Herbert, Dr.  
Haardtblick 15  
D-6719 Wattenheim (DE)  
Erfinder : Naegels, Dieter, Dr.  
Obere Jakobstrasse 8  
D-6520 Worms (DE)  
Erfinder : Penzlen, Klaus, Dr.  
Bensheimer Ring 18  
D-6710 Frankenthal (DE)  
Erfinder : Schlag, Johannes, Dr.  
Leuschnerstrasse 36  
D-6700 Ludwigshafen (DE)

EP 0 047 903 B1

Anmerkung : Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents im Europäischen Patentblatt kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Jouve, 18, rue St-Denis, 75001 Paris, France



Verfahren zur Herstellung elektrisch leitfähiger Polyaromaten und deren Verwendung in der Elektrotechnik und zur antistatischen Ausrüstung von Kunststoffen

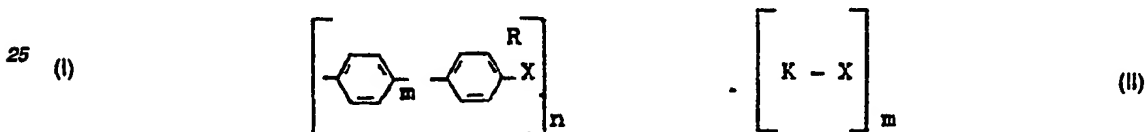
Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von elektrisch leitfähigen Polyaromaten mit elektrischen Leitfähigkeitswerten größer als  $10^{-2}$  S/cm und deren Verwendung in der Elektroindustrie zur Herstellung von Sonnenzellen, zur Umwandlung und Fixierung von Strahlung und zur Herstellung elektrischer und magnetischer Schalter sowie zur antistatischen Ausrüstung von Kunststoffen.

- 5 Es ist bereits bekannt, Polyphenylene durch oxidative Kupplung entsprechend der Literatur: « Macromolecular Syntheses Collective », Vol. 1, (1979) Seiten 109 bis 110, Verlag Wiley & Sons und « Naturwissenschaften » 7 (1951) Seiten 48 bis 61 herzustellen, wobei besonders einheitliche paraverkettete methylsubstituierte Derivate erhalten werden, die nicht zusätzlich durch ortho- oder meta-verknüpfte Polymere verunreinigt sind. Heteropolyaromaten unterscheiden sich von den Polyphenylenen durch das Vorhandensein von Heteroatomen oder Heteroatome enthaltenden Gruppen zwischen den aromatischen Ringsystemen und durch das Vorhandensein von mindestens 2 Phenylengruppen oder kondensierten Systemen zwischen den Heteroatomen bzw. den Heteroatome enthaltenden Gruppen. Sie können analog der Vorschrift in « Macromolecular Synthesis » Vol. 6, (1978) Seiten 45 bis 48 oder DE-PS 1 468 782 hergestellt werden.

- 15 Aus der DE-A-1 643 931 sowie der DE-A-1 813 486 und der US-A-3 547 790 waren Verfahren zur Herstellung von polymeren aromatischen Verbindungen bekannt, bei denen Aromaten oder substituierte Aromaten durch Elektrolysieren in Lösung in Gegenwart bestimmter komplexer Verbindungen oder von Flußsäure zu Polymeren kondensiert werden.

- Der Erfindung lag die Aufgabe zugrunde, die Polyaromaten durch Zusätze in elektrisch leitfähige Polymere mit elektrischen Leitfähigkeitswerten größer als  $10^{-2}$  S/cm umzuwandeln.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß man die Polyaromaten der allgemeinen Formeln I und II:



- 30 wobei X bedeutet:  $\text{SO}_2$ , S, O, NH, Se oder



und

K = kondensierte Aromaten, z. B. Naphthalin, Anthracen, Perylen, Coronen, Biphenyl, Terphenyl,

R =  $\text{CH}_3$  oder Phenyl, Cyclohexyl, sein kann und

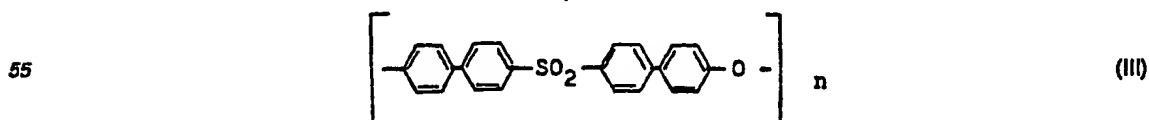
- 40 m = 1 bis 5, vorzugsweise 1 bis 2,

n = 5 bis 100, vorzugsweise 5 bis 500 ist,

elektrochemisch, vorzugsweise anodisch, in Gegenwart von Leitsalzen oxidiert werden.

Als Leitsalze werden Verbindungen des Typs  $\text{A}^+ \text{B}^-$  eingesetzt, wobei  $\text{A}^+$  ein Kation, vorzugsweise  $\text{N}^+\text{R}_4$ ,  $\text{P}^+\text{R}_4$ , ferner ein Alkali- oder Erdalkalimetall  $\text{H}^+$ ,  $\text{NO}^+$  oder  $\text{NO}_2^+$  und  $\text{B}^-$  ein Anion, vorzugsweise  $\text{SbF}_6^-$ ,  $\text{AsF}_6^-$ ,  $\text{PF}_6^-$ ,  $\text{BF}_4^-$ ,  $\text{SO}_4^{--}$ ,  $\text{ClO}_4^-$  und R ein aliphatischer, cycloaliphatischer oder aromatischer Rest ist.

- Bevorzugt sind Heteropolyaromate mit einer S- oder O-Verknüpfung der Phenylenringe in para-Stellung. Die Heteropolyaromaten weisen ein Molekulargewicht von 800 bis 500 000, vorzugsweise zwischen 10 000 und 100 000 auf. Die Herstellung der Heteropolyaromaten kann nach der eingangs zitierten Literatur erfolgen. Gegebenenfalls können auch verschiedene Heteroatome X alternierend in einem Molekül vorkommen, z. B. wie in Formel III



- Die elektrischen Leitfähigkeitswerte werden in S/cm bei  $30^\circ$  gemessen, die Messung selbst erfolgt nach der Methode von F. Beck, Berichte Bunsengesellschaft, Physikalische Chemie 68 (1964) Seiten 558 bis 587. Die elektrischen Leitfähigkeitswerte der erfindungsgemäßen leitfähigen Heteropolyaromaten ist größer als  $10^{-2}$  S/cm.

Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren werden die Polyaromaten elektrochemisch, vorzugsweise anodisch, in Gegenwart von Leitsalzen oxidiert.

Die elektrochemische Behandlung erfolgt nach der von F. Beck in der Literaturstelle: « Elektroorganische Chemie » 1974, Seite 100 bis 165 beschriebenen Methode.

5

Geeignete Leitsalze sind z. B. (Butyl)<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub>, N<sub>2</sub>ClO<sub>4</sub>, NO<sub>2</sub>SbF<sub>6</sub>, NO<sub>2</sub>PF<sub>6</sub>, N(C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>4</sub>--SO<sub>3</sub>H

oder H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Durch die genannten Zusätze können elektrische Leitfähigkeitsanstiege von einigen Größenordnungen erreicht werden. Die Polyaromaten haben Ausgangsleitfähigkeiten von weniger als 10<sup>-12</sup> S/cm, liefern aber nach der Zugabe der erfindungsgemäßen Zusätze Leitfähigkeiten größer als 10<sup>-2</sup> S/cm.

Die erfindungsgemäß hergestellten elektrisch leitfähigen Polyaromaten mit elektrischen Leitfähigkeiten größer als 10<sup>-2</sup> S/cm sind zur antistatischen Ausrüstung von Kunststoffen, zur Herstellung von Solarzellen, zur Umwandlung von Fixierung von Strahlung sowie zur Herstellung elektrischer und magnetischer Schalter geeignet. Durch die Zusätze Leitsalze und elektrochemische Oxidation entstehen sog. p-Leiter (vgl. J. Chem. Education, Vol. 46, Nr. 2, Seite 82 (1969)).

Die in den folgenden Beispielen genannten Teile sind Gewichtsteile bzw. Molprozent. Die Angaben der Gliederzahlen (Kettenlänge der Polyaromaten) erfolgt durch Endgruppenanalyse über IR-Bestimmung des Verhältnisses der monofunktionellen Endgruppe

20



Die Bestimmung des Molgewichts erfolgt z. B. über die Intrinsic Viskosität dl/g in CHCl<sub>3</sub> bei 25 °C (Lit. A. S. Hay, Macromolecular Synthesis Coll. Vol. 1, Seite 82, (1978)).

25

#### Beispiele 1 bis 7

10 Teile eines Polyaromaten werden vorzugsweise in Form eines Preßplättchens 3 x 1 cm, 0,3 cm stark als Elektrode (Anode) verwendet.

30

Variiert werden die Spannung und der Elektrolyt, was in der folgenden Übersicht zusammengestellt wird.

35

(Siehe Tabellen, Seite 4 ff.)

40

45

50

55

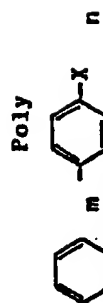
60

65

5  
10  
15  
20  
25  
30  
35  
40  
45  
50  
55  
60  
65

Nr. Leitfähigkeit S/cm 30°C  
nach der  
Elektrolyse


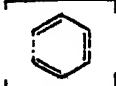
Leitsalz im Elektrolyten  
(Acetonitril)  
Art und Menge  
in Mol-%



Typ und Menge

	m	x	Molgew.			
1	10	Teile	2 S	30 000	KAsF <sub>6</sub>	0,2
2	10	Teile	3 S	12 000	KSbF <sub>6</sub>	0,18
3	10	Teile	3 O	50 000	AgClO <sub>4</sub>	0,2
4	10	Teile	3 O	26 000	KClO <sub>4</sub>	0,2
5	10	Teile	2 NH	14 000	2,4,6-Trinitrophenylsulfonsäure	0,2
6	10	Teile	2 Se	24 000	" "	0,2
7	10	Teile	4 O	30 000	NO <sup>+</sup> SbF <sub>6</sub> <sup>-</sup>	0,3
8	10	Teile	3	-C-C- N N O	NO <sup>+</sup> PF <sub>6</sub> <sup>-</sup>	0,3
9	10	Teile	5 S	25 000	NO <sub>2</sub> <sup>+</sup> AsF <sub>6</sub> <sup>-</sup>	0,3
10	10	Teile	2 SO <sub>2</sub>	50 000	" "	0,3

5  
10  
15  
20  
25  
30  
35  
40  
45  
50  
55  
60  
65

Nr.	 	m	x	Molgew.	Leitsalz im Elektrolyten (Acetonitril) Art und Menge in Mol-%	Leitfähigkeit S/cm 30°C vor dem Zusatz	Leitfähigkeit S/cm 30°C nach der Elektrolyse
11	10 Teile	ca. 10	-	860	$N(C_2H_5)_4ClO_4$	0,5	$3,4 \cdot 10^{+1}$
12	10 Teile	15	-	1 230	"	0,5	$2,8 \cdot 10^{+2}$
13	10 Teile	20	-	1 630	"	0,5	$4,2 \cdot 10^{+2}$
14	10 Teile	25	-	2 000	"	0,5	$3,9 \cdot 10^{+2}$
15	10 Teile	40	-	3 100	"	0,5	$4,2 \cdot 10^{+1}$
16	10 Teile	2	-	830	"	0,5	$2,9 \cdot 10^{+1}$

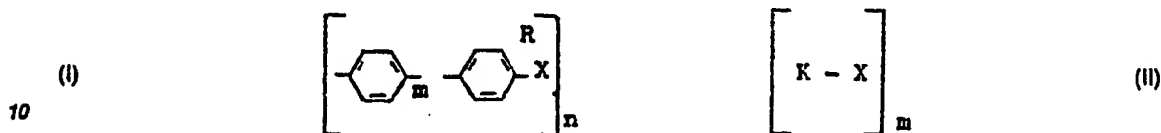
5  
10  
15  
20  
25  
30  
35  
40  
45  
50  
55  
60  
65

Nr.	[ K X ] n		Typ und Menge		m	x	Molgew.	Leitsalz im Elektrolyten Hexamethylphosphorsäure- triamid in Mol-%	Leitfähigkeit S/cm 30°C vor dem Zusatz	Leitfähigkeit S/cm 30°C nach der Elektrolyse
17	10	Teile K = Naphthalin			2	S	350	NOAsP <sub>6</sub>	<10 <sup>-12</sup>	1,9 · 10 <sup>-2</sup>
18	10	Teile K = Anthracen			2	S	500	" "	<10 <sup>-12</sup>	2,8 · 10 <sup>-1</sup>
19	10	Teile K = Perylen			2	S	550	" "	<10 <sup>-12</sup>	3,9 · 10 <sup>-1</sup>
20	10	Teile K = Carbazol			2	S	600	" "	<10 <sup>-12</sup>	4,2 · 10 <sup>+1</sup>
21	10	Teile K = Naphthalin			40	S	6 100	" "	<10 <sup>-12</sup>	1,0 · 10 <sup>+1</sup>

Die Spannung in der Zelle betrug  
bei den Versuchen 1 bis 8 20 Volt,  
bei den Versuchen 9 bis 16 35 Volt und  
bei den Versuchen 17 bis 21 60 Volt.

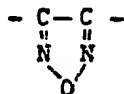
## Ansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von elektrisch leitfähigen Polyaromaten mit elektrischen Leitfähigkeitswerten größer als  $10^{-2}$  S/cm, dadurch gekennzeichnet, daß die Polyaromaten der allgemeinen Formeln I und II:



wobei X bedeutet:  $\text{SO}_2$ , S, O, NH, Se oder

15



20 und

K = kondensierte Aromaten, z. B. Naphthalin, Anthracen, Perylen, Coronen, Biphenyl, Terphenyl,  
R =  $\text{CH}_3$  oder Phenyl, Cyclohexyl, sein kann und  
m = 1 bis 5, vorzugsweise 1 bis 2,  
n = 5 bis 1 000, vorzugsweise 5 bis 500 ist,

25 elektrochemisch, vorzugsweise anodisch, in Gegenwart von Leitsalzen oxidiert werden.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Leitsalze Verbindungen des Typs  $\text{A}^+\text{B}^-$  verwendet werden, wobei  $\text{A}^+$  ein Kation, vorzugsweise  $\text{N}^+\text{R}_4$ ,  $\text{P}^+\text{R}_4$  ferner ein Alkali oder Erdalkalimetall,  $\text{H}^+$ ,  $\text{NO}^+$  oder  $\text{NO}_2^+$  und  $\text{B}^-$  ein Anion, vorzugsweise  $\text{PF}_6^-$ ,  $\text{AsF}_6^-$ ,  $\text{SbF}_6^-$ ,  $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{BF}_4^-$ ,  $\text{SO}_4^{--}$  und R ein aliphatischer, cycloaliphatischer oder aromatischer Rest ist.

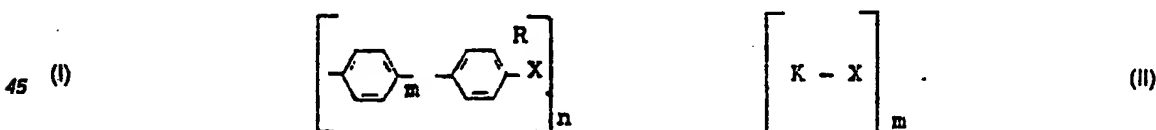
30 3. Verwendung der nach Anspruch 1 hergestellten, leitfähigen Polyaromaten in der Elektrotechnik zur Herstellung von Sonnenzellen, zur Umwandlung und Fixierung von Strahlung und zur Herstellung elektrischer und magnetischer Schalter.

4. Verwendung der nach Anspruch 1 hergestellten leitfähigen Polyaromaten zur antistatischen Ausrüstung von Kunststoffen.

35

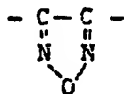
## Claims

1. A process for the preparation of an electrically conductive polyaromatic having an electrical conductivity greater than  $10^{-2}$  S/cm, wherein polyaromatics of the formulae I and II



where X is  $\text{SO}_2$ , S, O, NH, Se or

50



K is a fused aromatic, eg. naphthalene, anthracene, perylene, coronene, biphenyl or terphenyl,  
R is  $\text{CH}_3$ , phenyl or cyclohexyl,  
m is from 1 to 5, preferably 1 or 2, and  
n is from 5 to 1,000, preferably from 5 to 500,

are oxidized electrochemically, preferably anodically, in the presence of a conductive salt.

2. A process as claimed in claim 1, wherein the conductive salt used is a compound of the type  $\text{A}^+\text{B}^-$ , where  $\text{A}^+$  is a cation, preferably  $\text{N}^+\text{R}_4$ ,  $\text{P}^+\text{R}_4$ , an alkali metal ion, an alkaline earth metal ion,  $\text{H}^+$ ,  $\text{NO}^+$  or  $\text{NO}_2^+$ , and  $\text{B}^-$  is an anion, preferably  $\text{PF}_6^-$ ,  $\text{AsF}_6^-$ ,  $\text{SbF}_6^-$ ,  $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{BF}_4^-$  or  $\text{SO}_4^{--}$ , and R is an aliphatic, cycloaliphatic or aromatic radical.

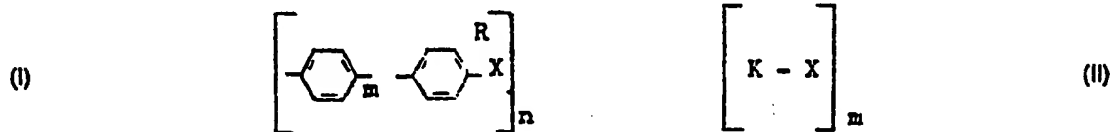
3. Use of a conductive polyaromatic, prepared according to claim 1, in the electrical industry for the production of solar cells, for converting and fixing radiation and for the production of electrical and magnetic switches.

65

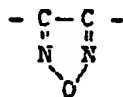
4. Use of a conductive polyaromatic, prepared according to claim 1, for the antistatic treatment of plastics.

## 5 Revendications

1. Procédé de préparation de polyaromates électroconducteurs avec des conductibilités électriques supérieures à  $10^{-2}$  S/cm, caractérisé en ce que l'on oxyde par voie électrochimique et de préférence par voie anodique, en présence de sels conducteurs, des polyaromates des formules générales I et II



dans lesquelles X = SO<sub>2</sub>, S, O, NH, Se ou



K désigne des aromates condensés tels que le naphthalène, l'anthracène, le pérylène, le coronène, le biphényle, le terphényle, etc. ;

R = CH<sub>3</sub>, phényle ou cyclohexyle ;

m vaut 1 à 5 et de préférence 1 ou 2 et

n vaut 5 à 1 000 et de préférence 5 à 500.

2. Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce que les sels conducteurs sont choisis parmi les composés du type A<sup>+</sup>B<sup>-</sup>, où A<sup>+</sup> est un cation, de préférence N<sup>+</sup>R<sub>4</sub> ou P<sup>+</sup>R<sub>4</sub>, un métal alcalin ou alcalino-terreux, H<sup>+</sup>, NO<sup>+</sup> ou NO<sub>2</sub><sup>+</sup>, et B<sup>-</sup> un anion, de préférence PF<sub>6</sub><sup>-</sup>, AsF<sub>6</sub><sup>-</sup>, SbF<sub>6</sub><sup>-</sup>, ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>, BF<sub>4</sub><sup>-</sup> ou SO<sub>4</sub><sup>-</sup>, et R un reste aliphatique, cycloaliphatique ou aromatique.

3. Utilisation de polyaromates électroconducteurs, préparés par le procédé de la revendication 1, dans l'électrotechnique pour la fabrication de cellules solaires, pour la transformation et la fixation de radiations et pour la fabrication de commutateurs électriques ou magnétiques.

4. Utilisation de polyaromates électroconducteurs selon la revendication 1 pour l'apprêtage antistatique de matières plastiques.